

(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

(12) **Offenlegungsschrift**

(10) **DE 42 11 777 A 1**

(21) Aktenzeichen: P 42 11 777.1

(22) Anmeldetag: 8. 4. 92

(23) Offenlegungstag: 7. 1. 93

(51) Int. Cl. 5:

B 29 B 7/76

B 29 C 67/20

A 43 B 13/04

A 43 D 65/00

// (C08G 18/08,

101:00)C08J 9/00

(C08L 75:04,B29L

31:50)

DE 42 11 777 A 1

(30) Innere Priorität: (32) (33) (31)

04.07.91 DE 41 22 098.6

(71) Anmelder:

Bayer AG; Maschinenfabrik Hennecke GmbH, 5090
Leverkusen, DE

(74) Vertreter:

Müller, H., Dipl.-Ing., 5632 Wermelskirchen

(72) Erfinder:

Sulzbach, Hans-Michael, Dipl.-Ing., 5330
Königswinter, DE; Althausen, Ferdinand, 5206
Neunkirchen, DE; Raffel, Reiner, Dipl.-Ing., 5200
Siegburg, DE; Huber, Hans, Dipl.-Ing.; Bohne,
Franz-Joseph, Dipl.-Ing., 5653 Leichlingen, DE

(54) Verfahren zum Herstellen von elastomeren Polyurethanen, insbesondere in Form von Schuhsohlen

(57) Bei der Herstellung von elastomeren Polyurethanen, insbesondere in Form von Schuhsohlen, mittels eines Polyurethan-Reaktionsgemisches lassen sich nur begrenzt oder nicht lagerfähige Vorgemische aus Polyol und Vernetzer vermeiden und sofort wirksam werdende Änderungen des Vernetzers verlustfrei erzielen, wenn man Isocyanat, Polyol und Vernetzer getrennt der Mischkammer zuführt.

DE 42 11 777 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von elastomeren Polyurethanen, insbesondere in Form von Schuhsohlen, durch Umsetzung eines Polyurethangemisches aus Polyol, Isocyanat, Vernetzungsmitteln und gegebenenfalls Katalysatoren, Treibmitteln und weiteren Zuschlagstoffen, welche miteinander vermischt werden, wie aus EP-A-03 68 270 bekannt.

Für die Herstellung der elastomeren Polyurethane werden als Ausgangskomponenten eingesetzt:

1. Aromatische Polyisocyanate, wie sie z. B. von W. Siefken in Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, Seiten 75 bis 136, beschrieben werden, beispielsweise solche der Formel



in der

n 2 bis 4, vorzugsweise 2, und

Q einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 15, vorzugsweise 6 bis 13, C-Atomen bedeutet, z. B. solche Polyisocyanate, wie sie in der DE-OS 28 32 253, Seiten 10 bis 11, beschrieben werden.

Besonders bevorzugt werden in der Regel die technisch leicht zugänglichen Polyisocyanate, z. B. das 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren ("TDI"), Polyphenylpolymethylenpolyisocyanate, wie sie durch Anilin-Formaldehyd-Kondensation und anschließende Phosgenierung hergestellt werden ("rohes MDI") und Carbodiimidgruppen, Urethangruppen, Allophanatgruppen, Isocyanuratgruppen, Harnstoffgruppen oder Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate ("modifizierte Polyisocyanate"), insbesondere solche modifizierten Polyisocyanate, die sich vom 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat bzw. vom 4,4- und/oder 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat ableiten.

2. Ausgangskomponente ist ferner die "Polyol"-Komponente, das sind z. B. Polyester mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen und einem Molekulargewicht in der Regel von 400 bis 10 000. Hierunter versteht man neben Aminogruppen, Thiolgruppen oder Carboxylgruppen aufweisenden Verbindungen vorzugsweise Hydroxylgruppen aufweisende Verbindungen, insbesondere 2 bis 8 Hydroxylgruppen aufweisende Verbindungen, speziell solche vom Molekulargewicht 1000 bis 8000, vorzugsweise 2000 bis 4000, z. B. derartige, mindestens 2, in der Regel 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 4, Hydroxylgruppen aufweisende Verbindungen, wie sie für die Herstellung von homogenen und von zellförmigen Polyurethanen an sich bekannt sind und wie sie z. B. in der DE-OS 28 32 253, Seiten 11 bis 18, beschrieben werden.

Erfundungsgemäß können auch mindestens 2 Hydroxylgruppen aufweisende Polyether, Polycarbonate, Polylactone und Polyamide vom Molekulargewicht 400 bis 10 000 (mit)verwendet werden.

3. Ausgangskomponenten sind ferner Vernetzungsmittel, das sind Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen und einem Molekulargewicht von 18 bis 399. Auch in diesem Fall versteht man hierunter Hydroxylgruppen und/oder Aminogruppen und/

oder Thiolgruppen und/oder Carboxylgruppen aufweisende Verbindungen, vorzugsweise Hydroxylgruppen und/oder Aminogruppen aufweisende Verbindungen, die als Vernetzungsmittel dienen. Diese Verbindungen weisen in der Regel 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 4, gegenüber Isocyanaten reaktionsfähige Wasserstoffatome auf. Beispiele hierfür werden in der DE-OS 28 32 253, Seiten 19 bis 20, beschrieben.

4. Gegebenenfalls werden Treibmittel, wie Wasser oder leichtflüchtige Verbindungen, mitverwendet.

5. Gegebenenfalls mitverwendet werden an sich bekannte Flammeschutzmittel.

6. Gegebenenfalls mitverwendet werden an sich bekannte Hilfs- und Zusatzstoffe, wie Emulgatoren und Stabilisatoren. Als Emulgatoren sind solche auf Basis alkoxiliierter Fettsäuren und höherer Alkohole bevorzugt.

Als Stabilisatoren kommen vor allem Polyethersiloxane, speziell wasserlösliche Vertreter, in Frage. Diese Verbindungen sind im allgemeinen so aufgebaut, daß ein Copolymerisat aus Ethylenoxid und Propylenoxid mit einem Polydimethylsiloxanrest verbunden ist. Derartige Stabilisatoren sind z. B. in den US-PS 28 34 748, 29 17 480 und 36 29 308 beschrieben. Auch die aus der Polyurethanchemie an sich bekannten Katalysatoren, wie tert.-Amine und/oder metallorganische Verbindungen, können mitverwendet werden.

Auch Reaktionsverzögerer, z. B. sauer reagierende Stoffe, wie Salzsäure oder organische Säurehalogenide, ferner Zellregler der an sich bekannten Art, wie Paraffine oder Fettalkohole oder Dimethylpolysiloxane, sowie Pigmente oder Farbstoffe, ferner Stabilisatoren gegen Alterungs- und Witterungseinflüsse, Weichmacher und fungistatisch und bakteriostatisch wirkende Substanzen sowie Füllstoffe, wie Bariumsulfat, Kieselgur, Ruß oder Schlammkreide, können mitverwendet werden.

Weitere Beispiele von gegebenenfalls erfundungsgemäß mitzuverwendenden oberflächenaktiven Zusatzstoffen und Schaumstabilisatoren sowie Zellreglern, Reaktionsverzögerern, Stabilisatoren, flammhemmenden Substanzen, Weichmachern, Farbstoffen und Füllstoffen sowie fungistatisch und bakteriostatisch wirksamen Substanzen sowie Einzelheiten über Verwendungs- und Wirkungsweise dieser Zusatzmittel sind im Kunststoff-Handbuch, Band VII, herausgegeben von Vieweg und Höchtl, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, z. B. auf den Seiten 103 bis 113 beschrieben.

Das Herstellen von Schuhsohlen aus elastomeren Polyurethanen erfolgt in der Regel durch direktes Anspritzen an das Obermaterial. Bei der Herstellung des Reaktionsgemisches wurde bisher ein Vernetzer, ein Katalysator und ein Treibmittel mit der Polyol-Komponente vorvermischt. Dieses Vorgemisch wurde anschließend in einem Mischkopf mit Isocyanat vermischt. Das Reaktionsgemisch reagierte zu einem Material aus, das sich je nach Verhältnis von Polyol zu Vernetzer kompakt bis zellig und weich bis hart einzustellen ließ.

Da ein solches Vorgemisch nur bedingt lagerstabil ist, wie aus EP-A-03 68 270, Spalte 1, Zeilen 29 bis 50, zu entnehmen ist, wurde — wie aus diesem Dokument ersichtlich — bereits versucht, zur Behebung der geringen Lagerstabilität den Vormischvorgang erst durchzuführen, wenn der Flüssigkeitspegel im Tagesbehälter einen vorgegebenen Minimalstand unterschreitet, wobei bei

jedem Vormischvorgang eine begrenzte Nachfüllmenge erzeugt wird und wobei die Nachfüllmenge vor der Zuführung in den Tagesbehälter einen Wärmetauscher durchläuft und auf eine der Temperatur des Tagesbehälters entsprechende Temperatur erwärmt wird. Dieses Konzept behebt aber nicht alle Nachteile. Beispielsweise muß die das Gemisch aus Polyol und Vernetzer führende Seite der Anlage bei längeren Stillstandszeiten, beispielsweise zum Wochenende, komplett entleert und gespült werden. Denn die chemische Umsetzung zwischen Polyol und Vernetzer erfolgt von Anfang an, so daß der Übergang von "gut" bis "total unbrauchbar" schleichend und eine einwandfreie Produktion nur möglich ist, wenn unmittelbar nach der Vormischung auch die Endverarbeitung erfolgt.

Der gravierendste Nachteil besteht aber darin, daß überhaupt ein Vorgemisch aus Polyol und weiteren Komponenten, von denen der Vernetzer die wichtigste Rolle spielt, aufbereitet werden muß. Der Vernetzer bestimmt nämlich den Härtegrad des Elastomers bzw. der Schuhsohle, und dieser Härtegrad muß bei der Produktion häufig geändert werden. Bei solchen Änderungen bleiben normalerweise Restmengen des Vorgemisches zurück, welche, können sie nicht in absehbarer Zeit verbraucht werden, wegen der stattfindenden Reaktionen unbrauchbar werden.

Es besteht die Aufgabe, für die Herstellung von elastomeren Polyurethanen, insbesondere in Form von Schuhsohlen, ein Verfahren zu finden, welches einen Entleerungsvorgang der Polyol-Seite der Anlage bei größeren Pausen überflüssig macht und außerdem eine sofortige verlustfreie Änderung des Härtegrades des Elastomers ermöglicht.

Gelöst wird diese Aufgabe dadurch, daß die Komponenten Polyol, Isocyanat und Vernetzungsmittel in separaten Linien zu einer Mischkammer geführt werden und erst in dieser Mischkammer zusammengebracht und dort miteinander vermischt werden.

Durch diese Maßnahme werden gegenüber der früheren Verfahrensweise Verluste an Gemisch aus Polyol und Vernetzer sowie zusätzlicher Arbeitsaufwand ausgeschaltet, weil keine vorzeitigen Umsetzungen stattfinden können. Unmittelbar und unabhängig voneinander wirksam werdende Änderungen des Polyol-Anteils, welcher die Kennzahl bestimmt, und des Vernetzer-Anteils, welcher für den Härtegrad verantwortlich ist, sind nun möglich.

An sich ist die getrennte Zuführung irgendwelcher Einzelkomponenten wie z. B. Farben, zur Mischkammer bekannt. Bei der Herstellung elastomerer Polyurethane und insbesondere bei der Schuhsohlen-Herstellung jedoch bestanden Vorurteile, den Vernetzer der Mischkammer direkt zuzuführen. Da einerseits Schuhsohlen relativ kleine Formteile darstellen und andererseits der Vernetzeranteil im Verhältnis zum Polyol sehr gering ist, wurde es als unmöglich angesehen, eine exakte Dosierung dieser kleinen Mengen von der ersten bis zur letzten Millisekunde sicherzustellen. Des weiteren wurde eine homogene Verteilung solch kleiner Mengen nur durch Vorvermischung im Polyol für möglich gehalten. D.h. man glaubte, das Einbringen direkt in die Mischkammer brächte bei dieser besonderen Anwendung keine ausreichende Vermischung und damit kein optimales Endprodukt.

Vorzugsweise werden auch Katalysatoren und/oder Treibmittel ebenfalls separat geführt und erst in der Mischkammer mit den anderen Komponenten vermischt.

Auch für diese Zusatzstoffe gilt, daß durch ihre direkte Eingabe in die Mischkammer ohne Zeitverzögerung und verlustfrei Änderungen durchgeführt werden können. Die Änderung des Katalysatoranteils bewirkt eine Veränderung der Reaktionszeit und jene des Treibmittels eine Veränderung des Werkstoffinnendruckes. Insbesondere bei Schuhsohlen mit diffizilen Konturen muß man mit höherem Schäumdruck arbeiten, damit sich die Konturen des Formhohlraumes exakt abbilden.

Mit Überwindung dieser Vorurteile ergeben sich auch nicht vorhersehbar und überraschend noch folgende weitere Möglichkeiten:

Die Verarbeitungstemperatur des Polyols läßt sich wesentlich erhöhen. Dies bedeutet eine extreme Viskositätsabsenkung und damit eine erhebliche Verbesserung der Mischqualität. Während bisher Verarbeitungstemperaturen von 25°C bis 50°C gebräuchlich waren, arbeitet man nach dem neuen Verfahren vorzugsweise mit Verarbeitungstemperaturen für Polyol zwischen 60°C und 150°C, insbesondere um 110°C.

Zum Vermischen bedient man sich der in der Polyurethan-Maschinentechnik üblichen Methoden. Man verwendet beispielsweise Rührwerks- oder Schneckenmischer, insbesondere bedient man sich der Hochdruck-Injektionsvermischung, wobei die erforderliche Gemischmenge pro Formteil in der sogenannten Schußzeit hergestellt wird.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen von elastomeren Polyurethanen, insbesondere in Form von Schuhsohlen, durch Umsetzung eines Polyurethan-Reaktionsgemisches aus Polyol, Isocyanat, Vernetzungsmitteln und gegebenenfalls Katalysatoren, Treibmitteln und weiteren Zuschlagstoffen, welche miteinander vermischt werden, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten Polyol, Isocyanat und Vernetzungsmittel in separaten Linien zu einer Mischkammer geführt und erst in dieser Mischkammer zusammengebracht und dort miteinander vermischt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Katalysatoren und/oder Treibmittel ebenfalls separat geführt und erst in der Mischkammer mit den anderen Komponenten vermischt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Verarbeitungstemperatur der Polyolkomponente zwischen 60 und 150°C gewählt wird.

- Leerseite -